



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА В ПЛАМЕНИ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ТОПЛИВА И КИСЛОРОСОДЕРЖАЩЕГО ОКИСЛИТЕЛЯ

А.Р.Зимин, Д.С.Пашкевич

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
ООО «Новые химические продукты»

18 Radiochemical conference
Marianske Lazne, Czech Republic
May 13-18, 2018

ПРОБЛЕМА НАКОПЛЕНИЯ И ХРАНЕНИЯ ОБЕДНЁННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

Гексафторид урана, обеднённого по изотопу ^{235}U является побочным продуктом процесса изотопного обогащения урана при производстве ядерного топлива.

В настоящее время в мире накоплено до 2 млн. тонн ОГФУ, в том числе в России до 1 млн. тонн. ОГФУ хранят в стальных контейнерах на открытых площадках.

Некоторые свойства ОГФУ:

- класс опасности -1, “чрезвычайно опасные вещества”, предельно допустимая концентрация ОГФУ воздухе 0.015 мг/м^3 ;
- высокая летучесть, $T(p_{UF6} = 0.1$ МПа$) = 329$К;
- взаимодействие с водой с образованием летучего фторида водорода, вещества 1 класса опасности: $UF_{6\ газ} + 2H_2O_{газ} \rightarrow UO_2F_{2\ тв} + 4HF_{газ}$.

<u>Экологическая проблема</u> – накопление и хранение ОГФУ представляет угрозу для окружающей среды.

ФТОР В ЯДЕРНОМ ТОПЛИВНОМ ЦИКЛЕ

В ЯТЦ при производстве UF_6 из UO_2 в качестве фторирующих агентов применяют безводный фторид водорода и фтор:

$UO_{2\ тв} + HF_{газ} \rightarrow UF_{4\ тв} + H_2O_{газ}$,

$UF_{4\ тв} + F_{2\ газ} \rightarrow UF_{6\ газ}$.

Единственный промышленный метод получения HF – сернокислотное разложение природного высококачественного флюорита:

$CaF_{2\ тв} + H_2SO_{4\ жидк} \rightarrow 2HF_{газ} + CaSO_{4\ тв}$.

Получение фтора электролизом расплава $KF{\cdot}2HF$ с подпиткой фторидом водорода:

$HF \leftrightarrow H_2F^+ + HF_2^-$,

катод $2H_2F^+ + 2e^- \rightarrow 2HF + H_2$,

анод $2HF_2^- - 2e^- \rightarrow F_2 + 2HF$.

Коммерческая проблема – в некоторых странах, в том числе в России, запасы природного CaF_2 необходимого качества ограничены и его приходится импортировать.

ПРЕДЛАГАЕМОЕ РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ И КОММЕРЧЕСКОЙ ПРОБЛЕМ

Решение экологической и коммерческой проблем - разработка и внедрение технологии переработки ОГФУ с получением фторида водорода, который будет конкурентоспособен по отношению ко фториду водорода, производимому по традиционной технологии.

Такое решение проблемы позволит:

- прекратить накопление ОГФУ и начать сокращение его запасов, что снизит экологическую опасность, существующую при хранении ОГФУ;
- направить получаемый фторид водорода в ядерный топливный цикл на производство фторидов урана и, таким образом, замкнуть ядерный топливный цикл по фтору, что позволит прекратить накопление ОГФУ;
- направить фторид водорода, получаемый из ОГФУ, на производство не урановой фторпродукции (фторполимеры, хладоны, электронные газы и пр.), что позволит начать сокращение запасов ОГФУ.

РАЗРАБАТЫВАЕМЫЕ В РОССИИ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОГФУ

1) Фторирование хлорорганических соединений ОГФУ:

$$UF_{6\ газ} + C_2Cl_{4\ газ} \rightarrow UF_{4\ тв} + C_2Cl_4F_{2\ газ}\ ,$$

Недостатки:

- продуктом процесса является тетрафторид урана, т.е. фтор регенерируется из ОГФУ лишь на 30%;
- требуется переработка UF_4 в оксиды урана для дальнейшего использования.

2) Переработка ОГФУ в пламени фтор-водород:

$$UF_{6\ газ} + H_{2\ газ} + F_{2\ газ} \rightarrow UF_{4\ тв} + HF_{газ},$$

Недостатки:

- фтор регенерируется из ОГФУ на 30%;
- Получаемый фторид водорода не конкурентоспособен, т.к. в методе применяют дорогостоящий фтор.

3) Пирогидролиз ОГФУ в присутствии водорода или без него с использованием плазмотрона:

$$UF_{6\ газ} + H_2O_{газ} + H_{2\ газ} \rightarrow UO_{2\ тв} + HF_{газ},$$

Недостатки:

- низкий ресурс работы электродов плазматрона.

Ни один из перечисленных методов не нашёл промышленного применения

СУЩЕСТВУЮЩИЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОГФУ

Двустадийный пирогидролиз ОГФУ с избытком воды

1. $UF_{6\ газ} + 2H_2O_{газ} \rightarrow UO_2F_{2\ тв} + 4HF_{газ}$ - 131 кДж, T = 250-400 ^oC;

2. $3UO_2F_{2тв}+3H_2O_{газ}+H_{2газ}\rightarrow U_3O_{8тв}+6HF_{газ}+H_2O_{газ}$ + 256 кДж, T=450-600^oC.

Разработчик технологии – французская компания “Areva”.

В России этот метод использует предприятие ГК «Росатом» АО «ПО «Электрохимический завод» по лицензии «Areva».

Недостатки метода:

- процесс проводят при избытке воды и одним из продуктов является азеотропный водный раствор фторида водорода, который не может быть использован для получения тетрафторида урана и фтора;
- высокая температура технологических поверхностей и необходимость применения эксклюзивных конструкционных материалов;
- загрязнение диоксида урана оксидами молибдена, поступающими из стенок реактора;
- производственная себестоимость фторида водорода существенно выше аналогичного показателя для продукта, производимого по традиционной технологии.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ЛЕТУЧИХ ФТОРИДОВ

Результаты расчёта степени равновесной термической диссоциации летучих фторидов $\eta = p_F \cdot p_\Sigma^{-1} \cdot 100\%$ по литературным данным*

Фторид	Реакция диссоциации	Степень диссоциации η, %			
		1000 К	1500 К	2000 К	2500 К
HF	$HF \leftrightarrow H + F$	$4{,}9\cdot10^{-13}$	$5{,}9\cdot10^{-8}$	$2{,}2\cdot10^{-5}$	$8{,}0\cdot10^{-4}$
CF_4	$CF_4 \leftrightarrow CF_3 + F$	$4{,}2\cdot10^{-11}$	$1{,}9\cdot10^{-6}$	$3{,}6\cdot10^{-4}$	$7{,}5\cdot10^{-3}$
SiF_4	$SiF_4 \leftrightarrow SiF_3 + F$	$1{,}1\cdot10^{-13}$	$2{,}4\cdot10^{-8}$	$8{,}3\cdot10^{-6}$	$2{,}0\cdot10^{-4}$
SF_6	$SF_6 \leftrightarrow SF_5 + F$	$3{,}2\cdot10^{-4}$	$2{,}0\cdot10^{-1}$	$8{,}9\cdot10^{-1}$	$9{,}8\cdot10^{-1}$
UF_6	$UF_6 \leftrightarrow UF_5 + F$	$1{,}7\cdot10^{-10}$	$2{,}4\cdot10^{-8}$	$3{,}0\cdot10^{-7}$	$1{,}52\cdot10^{-6}$
NF_3	$NF_3 \leftrightarrow NF_2 + F$	$7{,}9\cdot10^{-4}$	$9{,}3\cdot10^{-2}$	$9{,}0\cdot10^{-1}$	3,2
F_2	$F_2 \leftrightarrow 2F$	0,1	2,7	14,1	39,8

Вывод:
фторид водорода является одним из наиболее термодинамически устойчивых фторидов, поэтому целесообразно регенерировать фтор из ОГФУ в виде HF.

* Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание (3-е изд.). Т. 1-4. - М.: Наука, 1979.

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ УРАНА

Соединение	$T_{пл}$, К	$T_{кип}$, К	Взаимодействие с водой	Некоторые химические свойства
UF_6	337	329 в.	$UF_6 + nH_2O \rightarrow UO_x + 6HF$, n>3	$UF_6 + H_2 \rightarrow UF_4 + 2HF$
UF_4	1309	2003 1270 в.	$UF_4 + 2H_2O \rightarrow UO_x + 4HF$	Не реагирует с водородом
UO_2F_2	1303		$UO_2F_2 + nH_2O \rightarrow UO_x + 2HF$, n > 1	$UO_2F_2 + H_2 \rightarrow UO_2 + 2HF$
UF_5	621	803	Образует UO_2F_2	$UF_5 \rightarrow UF_4 + UF_6$, T>600 К
UF_3	1773	2573	$UF_3 + H_2O \rightarrow U(OH)_4 + H_2 + HF$, $T=100^oC$	$UF_3 \rightarrow UF_4 + U$, T>1300 К
UO_2	3148	3815	Не растворяется	$UO_2 + 2H_2 \rightarrow U + 2H_2O$
U_3O_8	1423		Практически не растворяется	$U_3O_8 + H_2 \rightarrow UO_2 + H_2O$,T>900К $U_3O_8 \rightarrow UO_2 + O_2$,T>1500К
UO_3	950		Практически не растворяется	$UO_3 + H_2 \rightarrow UO_2 + H_2O$,T>800К $UO_3 \rightarrow U_3O_8 + O_2$,T>700К
UH_3	373		Образуется UO_2	$UH_3 \rightarrow U + H_2$, T>700 К
UN	3128		Образуется гидроокись урана	Окисляется на воздухе при T=300 К до UO_2

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ УРАНА

Выводы

1. Фторид водорода можно получить из фторидов урана гидролизом, при гидролизе образуются оксиды урана.
2. Тетрафторид урана не восстанавливается водородом, поэтому регенерировать фтор водородным восстановлением не представляется возможным.
3. Наиболее термически и химически стабильными фторидами урана является его гексафторид UF_6, тетрафторид UF_4 и уранилфторид UO_2F_2 (диоксид-дифторид урана).
4. Оксиды урана восстанавливаются водородом.
5. Гидрид и нитрид урана гидролизуются.
6. Для определения области температуры, в которой целесообразно проводить гидролиз ОГФУ нужно рассчитать значения изменения энергии Гиббса от температуры для реакций гидролиза фторидов урана.

РАСЧЁТ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА

Изменение энергии Гиббса ΔG при протекании химической реакции:

$$\sum x_i X_i = \sum y_j Y_j \text{ – уравнение обобщённой химической реакции,}$$

$$\Delta G = \sum y_j G_j - \sum x_i G_i, \qquad G = H - T \cdot S,$$

$$H = H_{298} + \int_{298}^{T} c_p dT, \qquad S = S_{298} + \int_{298}^{T} c_p \cdot T^{-1} dT, \qquad C_p = a + bT,$$

x_i, y_j – стехиометрические коэффициенты, X_i, Y_j – символы веществ; H – энтальпия вещества, H_{298} – стандартна энтальпия образования вещества, S – энтропия вещества, S_{298} – стандартная энтропия образования вещества, T - температура, c_p - теплоёмкость, a, b - коэффициенты полинома теплоёмкости веществ.

В некоторых случаях энергию Гиббса вещества рассчитывали по константе равновесия элементарной реакции K_p:

$$G = -RT\ln K_p, \qquad K_p = \Pi(p_{Yj}^{yj} \cdot p_{Xi}^{-xi}), \; \Sigma p_{Yj} + \Sigma p_{Xi} = 1,$$

Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание (3-е изд.). Т. 4. Кн. 1. - М.: Наука, 1979.

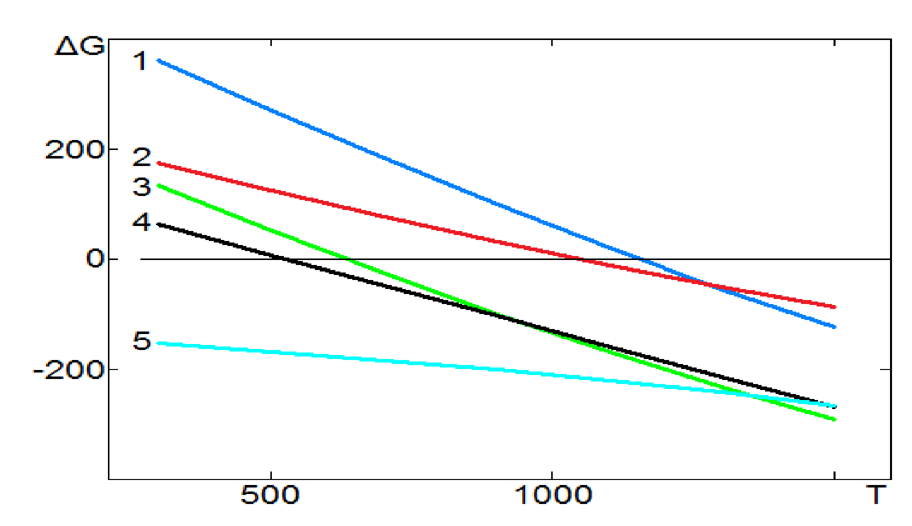
ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ ГИДРОЛИЗЕ ФТОРИДОВ УРАНА

1. $3UO_2F_{2\,тв} + 3H_2O_{газ} \leftrightarrow U_3O_{8\,тв} + 6HF_{газ} + 0{,}5O_{2\,газ}$ + 498 кДж
2. $UF_{4\,тв} + 2H_2O_{газ} \leftrightarrow 4HF_{газ} + UO_{2\,тв}$ + 207 кДж.
3. $3UO_2F_{2\,тв} + 3H_2O_{газ} + H_{2газ} \rightarrow U_3O_{8\,тв} + 6HF_{газ} + H_2O_{газ}$ + 256 кДж.
4. $UF_{6\,газ} + 3H_2O_{газ} \leftrightarrow UO_{2\,тв} + 6HF_{газ} + 0{,}5O_2$ + 146 кДж.
5. $UF_{6\,газ} + 2H_2O_{газ} \rightarrow UO_2F_{2\,тв} + 4HF_{газ}$ – 131 кДж

Зависимость изменения энергии Гиббса ΔG (кДж) от температуры Т (К) для реакций 1-5.

$T_{кр\,1}$ = 1150 К, $T_{кр\,2}$ = 1045 К,

$T_{кр\,3}$ = 650 К, $T_{кр\,4}$ = 550 К.



Выводы:

1) Реакции гидролиза фторидов урана являются обратимыми и эндотермическими, кроме реакции 5.
2) Чтобы получить UO_2 и HF из фторидов урана при отсутствии избытка воды нужно проводить гидролиз при температуре выше 1045 К и быстро охлаждать продукты процесса.

ПРЕДЛАГАЕМЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ ОГФУ

Требуемая температура может быть достигнута при обработке UF_6 в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя:

$$\mathbf{UF_{6газ} + x_1C_mH_nO_kN_{lгаз} + x_2O_{2газ} \rightarrow UO_{xтв} + 6HF_{газ} + y_1CO_{yгаз} + y_2N_{2газ} – Q,}$$

где $C_mH_nO_kN_l$ – летучее водородсодержащее вещество,

$n > 0$, $m \geq 0$, $k \geq 0$, $l \geq 0$, $nx_1 \geq 6$, $2x_2 > 2$, $y = 1;2$,

$Q \sim 10^2$ -10^3 кДж, $T_{ad} > 10^3$ К.

В качестве топлива могут быть рассмотрены такие доступные вещества, как CH_4 (и другие углеводороды), H_2, NH_3, а также вещества с различными гетероатомами, в том числе спирты.

Продукты процесса представляют собой слабо запылённый газопылевой поток ($\beta = V_T/V \sim 10^{-5}$, где V_T и V – объёмы твёрдой фазы и всех продуктов процесса соответственно), поэтому охлаждение потока целесообразно проводить в конвективном теплообменнике типа труба в трубе.

РАСЧЁТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

Расчёт теплового эффекта реакции Q и адиабатической температуры T_{ad} продуктов реакции :

$$\sum_i x_i X_i = \sum_j y_j Y_j$$ – уравнение обощённой химической реакции,

$$Q + H_j - H_i = 0, \qquad Q = \Sigma y_j H_{j298} - \Sigma x_i H_{i298},$$

$$H_j = \sum\left(y_j \int_{T0}^{Tad} c_{pj} dT\right), \qquad H_i = \sum\left(x_i \int_{298}^{T0} c_{pi} dT\right), \qquad c_{pi,j} = a + bT,$$

$$\Sigma y_j H_{j298} - \Sigma x_i H_{i298} = \sum\left(y_j \int_{T0}^{Tad} (a_j + b_j T) dT\right) - \sum\left(x_i \int_{298}^{T0} (a_i + b_i T) dT\right).$$

Гетерогенный факел может терять до 40% выделившегося тепла излучением* и температура продуктов T_{rad}:

$$Q - Q_{rad} + H_j - H_i = 0, \qquad Q_{rad} = kQ, \qquad k=0,4,$$

$$0,6(\Sigma y_j H_{j298} - \Sigma x_i H_{i298}) = \sum\left(y_j \int_{T0}^{Trad} (a_j + b_j T) dT\right) - \sum\left(x_i \int_{298}^{T0} (a_i + b_i T) dT\right).$$

* Experimental and Theoretical Study of Thermal Radiation from Turbulent Diffusion Flames to Vertical Target Surfaces. J. M. Souil, P. Joulain, E. Gengembre. Combustion Science and Technology, 1985, №41, 69-81.

ТЕМПЕРАТУРА ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

Тепловые эффекты Q, значения $T_{ад}$ и T_{rad} для реакций восстановления UF_6 в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя при соотношении исходных компонентов, соответствующих получению UO_2 и HF, и T_0 = 400 К.

Реакция	-Q, кДж	$T_{ад}$, К	T_{rad}, К
1. $UF_{6\ газ} + 3H_{2\ газ} + O_{2\ газ} \rightarrow UO_{2\ тв} + 6HF_{газ}$	583	2542	1667
2. $UF_{6\ газ} + 2NH_{3\ газ} + O_{2\ газ} \rightarrow UO_{2\ тв} + 6HF_{газ} + N_{2\ газ}$	490	2071	1384
3. $2UF_{6\ газ} + 3CH_{4\ газ} + 5O_{2\ газ} \rightarrow 2UO_{2\ тв} + 12HF_{газ} + 3CO_{2\ газ}$	2122	3281	2082
4. $2UF_{6газ} + 3CH_{4газ} + 3.5O_{2\ газ} \rightarrow 2UO_{2\ тв} + 12HF_{газ} + 3CO_{газ}$	1271	2217	1558
5. $UF_{6\ газ} + 3H_{2\ газ} + O_{2\ газ} + 4N_2 \rightarrow UO_{2\ тв} + 6HF_{газ} + 4N_2$	583	1841	1265

Выводы

1. При использовании в качестве топлива H_2, CH_4, NH_3, а в качестве окислителя O_2 и воздуха тепловые эффекты реакций восстановления UF_6 таковы, что при T_0 = 400 К: T_{ad} > 1800 К, T_{rad} > 1200 К.
2. Т.о. можно предположить, что при восстановлении UF_6 в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя основными продуктами будут UO_2 и HF.

РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ВЕЩЕСТВ В СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ U-F-O-H

Наиболее термостабильные вещества в системе элементов U-F-O-H:

UF_4, UO_2, UO_2F_2, HF, H_2O.

Метод расчёта: поиск минимума энергии Гиббса смеси указанных веществ при варьировании содержания каждого из них в смеси при заданных уравнениях баланса атомов.

Общий вид уравнения восстановления ГФУ в пламени водорода и кислорода:

$$x_1 \cdot UF_{6\ газ} + x_2 \cdot H_{2\ газ} + x_3 \cdot O_{2\ газ} \rightarrow$$
$$y_1 \cdot UO_{2\ тв} + y_2 \cdot UF_{4\ тв/жидк} + y_3 \cdot UO_2F_{2\ тв/жидк} + y_4 \cdot HF_{газ} + y_5 \cdot H_2O_{газ},$$

где x_1, x_2, x_3, y_1, y_2, y_3, y_4, y_5 – стехиометрические коэффициенты.

Уравнения баланса атомов:

U: $y_1 + y_2 + y_3 = x_1$

H: $y_4 + 2y_5 = 2x_2$

F: $4y_2 + 2y_3 + y_4 = 6x_1$

O: $2y_1 + 2y_3 + y_5 = 2x_3$

Выражая y_3, y_4, y_5 через x_1, x_2, x_3, y_1, y_2:

$$y_3 = x_1 - y_1 - y_2$$
$$y_4 = 2x_3 - 4y_1 - 2x_1 - 2y_2$$
$$y_5 = 4x_3 - 8y_1 - 4x_1 - 4y_2$$

РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ВЕЩЕСТВ В СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ U-F-O-H

Процедура расчёта

1. Значения x_1, x_2, x_3 фиксируют так, чтобы они были близки к случаю получения из UO_2 и HF из UF_6.
2. Варьируя значения коэффициентов y_1 и y_2 в диапазоне $0 \le y_1 \le 1$, $0 \le y_2 \le 1$ с шагом 0.001 строят двумерную матрицу суммы значений энергии Гиббса для UO_2, UF_4, UO_2F_2, HF, H_2O для выбранного значения температуры

   $$\Sigma G(y_{1i}, y_{2j}) = y_{1i} \cdot G_{UO2} + y_{2j} \cdot G_{UF4} + (x_1 - y_{1i} - y_{2j}) \cdot G_{UO2F2} +$$
   $$+ 2(x_3 - 2y_{1i} - x_1 - y_{2j}) \cdot G_{HF} + 4(x_3 - 2y_{1i} - x_1 - y_{2j}) \cdot G_{H2O}.$$

3. Методом сравнения осуществляют поиск минимума двумерной матрицы суммарной энергии Гиббса ΣG_{min}.
4. Для полученного значения ΣG_{min} определяют y_1 и y_2, по этим значениям рассчитывают y_3, y_4, y_5 и далее концентрации компонентов в термодинамически равновесной смеси.

ВЕРИФИКАЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Верификацию математической модели проводили на основе реакции взаимодействия монооксида углерода с водяным паром*:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2.$$

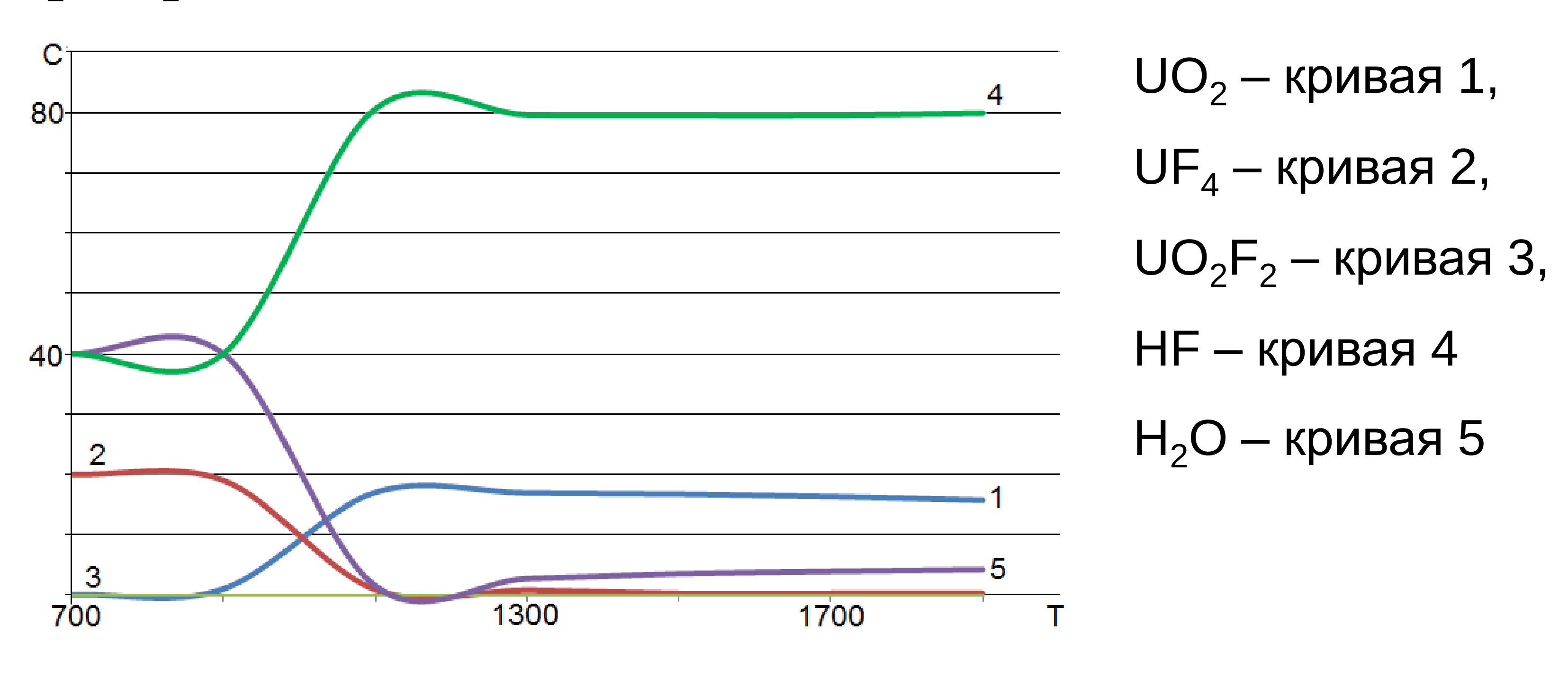
T, K	C, мол.%							
	CO		CO_2		H_2O		H_2	
	Расч.	Лит.	Расч.	Лит.	Расч.	Лит.	Расч.	Лит.
600	4.2	8.06	47.3	41.9	5.4	8.1	43.1	41.9
800	9.9	16.6	41.1	33.4	12.7	16.6	36.3	33.4
1000	18.2	23.0	32.0	27.0	18.5	23.0	31.3	27.0
1200	24.1	27.2	28.8	22.7	22.0	27.3	25.1	22.7

Выводы:
Расхождение расчётных и литературных данных не превышает 15%, поэтому разработанная модель пригодна для расчёта термодинамически равновесного состава веществ.

* Д.И. Орочко, А.Д. Сулимов, Л.Н. Осипов. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М., “Химия”, 1971.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ ВЕЩЕСТВ В СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ U-F-O-H В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Концентрации С (мол.%) UO_2, UF_4, UO_2F_2, HF, H_2O в термодинамически равновесной смеси в зависимости от температуры для $x_1 = 1$, $x_2 = 3$, $x_3 = 1$, т.е. для соотношений в системе ОГФУ-водород-кислород 1:3:1 ($UF_6 + 3H_2 + O_2$)



UO_2 – кривая 1,

UF_4 – кривая 2,

UO_2F_2 – кривая 3,

HF – кривая 4

H_2O – кривая 5

Выводы: при температуре выше 1300К практически единственным урансодержащим веществом является UO_2 и практически единственным фторсодержащим веществом является HF.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ ВЕЩЕСТВ В СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ U-F-O-H ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ X_1, X_2, X_3

T, K	C, мол.%									
	UO_2		UF_4		UO_2F_2		H_2O		HF	
	$x_1=1$ $x_2=3$ $x_3=1$	$x_1=1$ $x_2=4$ $x_3=1,5$	$x_1=1$ $x_2=3$ $x_3=1$	$x_1=1$ $x_2=4$ $x_3=1,5$	$x_1=1$ $x_2=3$ $x_3=1$	$x_1=1$ $x_2=4$ $x_3=1,5$	$x_1=1$ $x_2=3$ $x_3=1$	$x_1=1$ $x_2=4$ $x_3=1,5$	$x_1=1$ $x_2=3$ $x_3=1$	$x_1=1$ $x_2=4$ $x_3=1,5$
700	<0.1	<0.1	20.0	18.2	<0.1	<0.1	40.0	42.0	40.0	39.8
900	1.0	4.0	19.0	16.4	<0.1	<0.1	40.0	43.0	40.0	36.6
1100	17.0	15.3	0.9	3.2	<0.1	<0.1	1.5	13.9	80.6	67.6
1300	16.9	15.2	0.8	0.7	<0.1	<0.1	2.7	14.1	79.6	70.0
1500	16.7	14.8	0.3	0.2	<0.1	<0.1	3.5	14.7	79.5	70.3
1700	16.3	14.7	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	3.9	15.2	79.5	70.1
1900	15.7	14.2	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	4.2	15.4	79.9	70.4

Выводы

1. При соотношении исходных компонентов 1:3:1 содержание UF_4 в термодинамически равновесной смеси при температуре выше 1300К не превышает 0.3%, содержание UO_2F_2 менее 0.1, содержание воды 2-4%.
2. При соотношении 1:4:1.5 (избыток воды в продуктах реакции) при температуре выше 1500К содержание UF_4 и UO_2F_2 менее 0.3%.
3. При проведении процесса обработки UF_6 в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя при температуре выше 1300 К можно ожидать регенерации фтора в виде HF и получения UO_2.

ОХЛАЖДЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

При охлаждении продуктов обработки UF_6 в пламени водородсодержащего топлива и кислорода ниже 1100 К будет протекать реакция:

$$UO_{2\ тв} + 4HF_{газ} \rightarrow UF_{4\ тв} + 2H_2O_{газ} – 208\ кДж.$$

Время превращения UO_2 (d =100 мкм) в UF_4 на 10% $t_{0,1}$ при фторировании фторидом водорода при p = 0,1 МПа в зависимости от температуры*

T, К	1013	810	723	573	473
$t_{0,1}$, с	75	113	225	338	2400

Характерный размер частиц, получаемых в режиме горения обычно находится в диапазоне 0,01 - 100 мкм**.

Выводы:

Для того, чтобы глубина превращения UO_2 в UF_4 при охлаждении продуктов, было порядка 1% необходимо, чтобы время охлаждения потока от 1100 до 500 К составляло порядка 0,1 с для частиц с характерным размером 10 мкм и 0,001 с для частиц размером 1 мкм.

* Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. Учебное пособие для вузов. – Москва, ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. - 407 с.

** Rahman, I. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites – a review / I. Rahman, V. Padavettan // Journal of Nanomateriales – 2012 – Vol. 2012 – P 1-15; В. П. Зуев, В. В. Михайлов. Производство сажи. М., Изд. "Химия", 1965 г., 328 с.

ОХЛАЖДЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

Теплообмен газопылевого потока со стенкой трубы*:

$$Nu_п = 0.023 Re_п^{0.8} Pr_п^{0.4} = Nu(1+\mu)^{0.8}(1-\beta)^{1.12}\left(\frac{1 + C_т \mu C^{-1}}{1+\mu}\right)^{0.4}$$

$$\mu = \frac{G_T}{G} = \frac{\beta}{1-\beta}\frac{\rho_T V_T}{\rho V}, \quad \beta = \frac{F_T}{F_c} = \frac{F_T}{F_T + F} = \frac{\mu}{\frac{\rho_T V_T}{\rho V} + \mu}$$

где G_T – расход порошка, G – расход газа, ρ_T – плотность твёрдой фазы, ρ – плотность газа, V_T – скорость движения порошка, V – скорость движения газа, μ – расходная концентрация, β – истинная объёмная концентрация твёрдого компонента, F_T – объём твёрдой компоненты, F – объём газа, F_c - объём системы, C_T – теплоёмкость твёрдой компоненты, C- теплоёмкость газа.

Основные типы потоков:

- слабозапылённые потоки $0 < \beta < 0.00035$;
- потоки газовзвеси $0.00035 < \beta < 0.03$;
- флюидные потоки $0.03 < \beta < 0.3$;
- потоки в плотной фазе $0.3 < \beta < \beta_{пр}$.

* З.Р.Горбис, В.А.Календерьян. Теплообмен и гидромеханика сквозных дисперсных потоков. М. 1970.

ОХЛАЖДЕНИЕ ГАЗОПЫЛЕВОГО ПОТОКА ($UO_{2\,тв}$ + $6HF_{газ}$)

Характеристики охлаждения слабо запылённого отока ($UO_{2\,тв}$ + $6HF_{газ}$, $\beta = 9 \cdot 10^{-5}$ при T = 1100 К) и теплообменника типа «труба в трубе» – средние числа Рейнольдса для газового и газопылевого потоков Re и $Re_п$, средний коэффициент теплоотдачи α, длина теплообменника L, время охлаждения t потока от 1100 до 500 К при $T_{ст}$ = 100 °C и P = 0,15 МПа для различных расходов UF_6 W_{UF6}, и диаметра теплообменника D.

№	W_{UF6}		D, мм	u, $м \cdot с^{-1}$	ΔP, МПа	Re	$Re_п$	α, $Вт \cdot м^{-2} \cdot К^{-1}$	L, м	t, с
	$г \cdot с^{-1}$	$т \cdot год^{-1}$								
1	10	280	10	96	4655	16300	48400	592	0,9	0,02
2			20	24	273	8150	24200	170	1,6	0,06
3	200	6000	30	213	33735	108666	323344	1112	3,15	0,03
4			45	95	6114	72444	214896	537	4,35	0,07
5			90	24	335	36222	107781	154	7,58	0,30

Вывод: характерное время охлаждения газопылевого потока ($UO_{2\,тв}$ + $6HF_{газ}$) составляет величину порядка 10^{-2} – 10^{-1} с. Следовательно глубина фторирования UO_2 с получением UF_4 может составить единицы процентов для частиц с характерным размером 1-10 мкм.

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В ГАЗОПЫЛЕВОМ ПОТОКЕ ($UO_{2\ тв}$ + $6HF_{газ}$)

Мощность тепловыделения dQ_1/dt при протекании реакции фторирования UO_2 в газопылевом потоке ($UO_{2\ тв}$ + $6HF_{газ}$) при T=1000 К

для d=10 мкм: dQ_1/dt=35 кВт/$моль_{UO2}$; для d=1 мкм: dQ_1/dt=3500 кВт/$моль_{UO2}$.

Мощность теплоотвода dQ_2/dt от потока ($UO_{2\ тв}$ + $6HF_{газ}$) при T = 1000 К, $T_{ст}$ = 100 ^oC и p = 0,15 МПа для различных расходов UF_6 W_{UF6} и диаметра теплообменника D.

№	W_{UF6}		D, мм	u, $м \cdot с^{-1}$	α, $Вт \cdot м^{-2} \cdot K^{-1}$	dQ_2/dt, $кВт \cdot моль_{UO2}^{-1}$
	$г \cdot с^{-1}$	$т \cdot год^{-1}$				
1	10	280	10	96	592	
2			20	24	170	17013
3	200	6000	30	213	1112	
4			45	95	537	20937
5			90	24	154	

Вывод:

$dQ_2/dt >> dQ_1/dt$ для всех режимов течения. Следовательно тепловой взрыв при охлаждении потока исключён.

ВЫВОДЫ

На основе проведённых термодинамических расчётов показано следующее

1) Восстановление UF_6 гидролизом с целью получить UO_x и HF целесообразно проводить при температуре выше 1045 К с последующим охлаждением продуктов с высокой скоростью.
2) При обработке UF_6 в пламени водородсодержащего топлива (H_2, CH_4, NH_3) и кислородсодержащего окислителя (кислород, воздух) температура продуктов реакции с учётом теплового излучения гетерогенного пламени оказывается существенно выше 1045 К.
3) При температуре выше 1300 К в термодинамически равновесной смеси веществ в системе элементов U-H-O-F практически единственным урансодержащим веществом является UO_2 и практически единственным фторсодержащим веществом – HF. Содержание UF_4 составляет десятые доли процента, UO_2F_2 – менее 0.1%, воды 2-4%.
4) Время охлаждения газопылевого потока ($UO_{2тв}$+$6HF_{газ}$) в конвективном теплообменнике может составить величину порядка 10^{-2} с, что приведёт к фторированию UO_2 при охлаждении на уровне единиц процентов. Тепловой взрыв на основе реакции фторирования UO_2 в теплообменнике исключён.
5) Обработка ОГФУ в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя может быть перспективным методом регенерации фтора из ОГФУ в виде HF.